

FR00/2441

BREVET D'INVENTION

10/070555

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

PRIORITY DOCUMENT

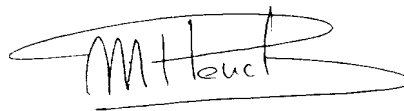
COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

11 SEP. 2000

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets



Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis rue de Saint Petersburg
75800 PARIS Cedex 08
Téléphone: 01 53 04 53 04
Télécopie: 01 42 93 59 30



BREVET D'INVENTION, CERTIFICAT D'UTILITE

Code de la propriété intellectuelle-Livre VI



N° 55 -1328

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Reservé à l'INPI

DATE DE REMISE DES PIÈCES **10 SEPT 1999**
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL **9911353**
DÉPARTEMENT DE DÉPÔT **75 INPI PARIS**
DATE DE DÉPÔT **10 Sept 1999**

1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE

ELF ATOCHEM S.A.

DCRD / DPI

Cours Michelet - La Défense 10

92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX

FRANCE

Attn : **M. Henry NEEL**
n° du pouvoir permanent références du correspondant
PG 08031 HN/vm -AM 1526

01.49.00.80.55

2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle

☒ brevet d'invention

☐ demande divisionnaire

☐ certificat d'utilité

☐ transformation d'une demande
de brevet européen

☐ demande initiale

☒ brevet d'invention

☐ certificat d'utilité n°

Établissement du rapport de recherche

☐ différé

☒ immédiat

Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance

☐ oui

☐ non

Titre de l'invention (200 caractères maximum)

COMPOSITIONS RETICULABLES DE POUDRES DE POLYOLEFINES FONCTIONNALISEES.

3 DEMANDEUR (S) n° SIREN **3 1 9 6 3 2 7 9 0**

code APE-NAF

Nom et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination

ELF ATOCHEM S.A.

Forme juridique

Société Anonyme

Nationalité (s) **Française**

Adresse (s) complète (s)

**4/8 Cours Michelet
92800 PUTEAUX**

Pays

FRANCE

En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre ☐

4 INVENTEUR (S) Les inventeurs sont les demandeurs

☐ oui

☒ non

Si la réponse est non, fournir une désignation séparée

5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES

☐ requise pour la 1ère fois

☐ requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission

6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE

pays d'origine

numéro

date de dépôt

nature de la demande

7 DIVISIONS antérieures à la présente demande n°

date

n°

date

8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE
(nom et qualité du signataire)

M. Henry NEEL

SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION

SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI

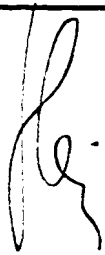
DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1.. / 1..
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		HN/fo - AM 1526	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		99 11 353	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
COMPOSITIONS RETICULABLES DE POUDRES DE POLYOLEFINES FONCTIONNALISEES			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
ELF ATOCHEM S.A. 4/8, cours Michelet 92800 PUTEAUX			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		ROBERT	
Prénoms		Patrice	
Adresse	Rue	7, impasse de la Risle	
	Code postal et ville	27170	BEAUMONT LE ROGER
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		PIERROT	
Prénoms		Jean-Michel	
Adresse	Rue	6, rue de la Risle	
	Code postal et ville	27170	GROSLEY SUR RISLE
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ANNOOT	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	La Haucardièrre	
	Code postal et ville	27410	SAINT AUBIN LE GUICHARD
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Paris-la-Défense, le 15 février 2000 Henry NEEL Mandataire L.422.5 PP. 351			

DOCUMENT COMPORTANT DES MODIFICATIONS

PAGE(S) DE LA DESCRIPTION OU DES REVENDICATIONS OU PLANCHE(S) DE DESSIN			R.M.*	DATE DE LA CORRESPONDANCE	TAMPON DATEUR DU CORRECTEUR
Modifiée(s)	Supprimée(s)	Ajoutée(s)			
12,8				21-10-99	22 NOV. 1999 - V M

Un changement apporté à la rédaction des revendications d'origine, sauf si celui-ci découle des dispositions de l'article R.612-36 du code de la Propriété Intellectuelle, est signalé par la mention «R.M.» (revendications modifiées).

COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions réticulables de poudre de polyoléfines fonctionnalisées utilisables dans le procédé slush molding ou en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un insert et plus particulièrement des compositions à base de polyéthylène fonctionnalisé.

10

On utilise des poudres de PVC ou de polyoléfines pour obtenir des peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un moule chaud (appelé ci-après procédé slush molding). Le slush molding est utilisé pour la fabrication de peaux pour planches de bord, panneaux de portes et consoles dans le domaine automobile. La poudre est mise en contact du moule

15

chaud par exemple par la technique de l'écoulement libre, par fusion la poudre forme une peau. Ces peaux ont un toucher très doux et n'ont pas de contraintes résiduelles ce qui permet d'éviter pendant le vieillissement de la peau le risque d'apparition de craquelures provoquées par des contraintes résiduelles se relaxant.

20

[Le problème technique]

Les planches de bord automobiles sont très souvent en polyuréthane et

25

recouvertes d'une peau en PVC obtenue par le procédé slush molding. Le PVC est de moins en moins utilisable à cause du risque de pollution causé par sa combustion. Il est donc nécessaire de mettre au point des peaux en polyoléfine. L'art antérieur a déjà décrit des peaux en polypropylène mais ces peaux ne résistent pas suffisamment aux températures élevées qu'on peut trouver dans

30

les automobiles en plein soleil et vitres fermées, cette résistance se mesure par le fluage à chaud.

[L'art antérieur]

Le brevet FR 2 721 319 décrit des compositions de poudres pour slush molding à base de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène (EPR).

5 Les peaux obtenues n'ont pas une bonne tenue au fluage.

[Brève description de l'invention]

On a maintenant trouvé des compositions de poudres de polyoléfines utilisables en slush molding, en thermoformage de feuilles ou en injection sur un insert et qui sont réticulables ainsi on obtient une bonne tenue au fluage et une résistance à l'abrasion. La présente invention est donc une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

- 10 • une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg),
- un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
- 15 • la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.

20 Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbée sur une zéolite.

25 Selon un quatrième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un silane et (B) est un catalyseur.

Dans le procédé de slush molding la composition de l'invention se transforme en peau au contact du moule. La réticulation a lieu à une température plus élevée que la température de fusion de (A) lorsqu'elle est faite pendant que la peau est dans le moule comme par exemple dans les quatre

30

modes de réalisation cités ci dessus. La réticulation a lieu à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A) lorsque cette réticulation est déclenchée ultérieurement par un processus de diffusion d'humidité à travers la peau comme par exemple dans le deuxième et troisième mode de réalisation si on choisit de laisser l'humidité chasser l'amine de la zéolite après la formation de la peau.

[Description détaillée de l'invention]

10 **S'agissant du premier mode de réalisation** les copolymères (A) peuvent être des polyéthylènes greffés par un anhydride d'acide carboxylique insaturé ou des copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé qu'on obtient par exemple par polymérisation radicalaire.

15 L'anhydride d'acide carboxylique insaturé peut être choisi par exemple parmi les anhydrides maléique, itaconique, citraconique, allylsuccinique, cyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, 4—méthylèncyclohex-4-ène-1,2-dicarboxylique, bicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,3-dicarboxylique, et x—méthylbicyclo(2,2,1)hept-5-ène-2,2-dicarboxylique. On utilise avantageusement l'anhydride maléique. On ne sortirait pas du cadre de l'invention en remplaçant
20 tout ou partie de l'anhydride par un acide carboxylique insaturé tel que par exemple l'acide (meth)acrylique.

S'agissant des polyéthylènes sur lesquels on vient greffer l'anhydride d'acide carboxylique insaturé on entend par polyéthylène des homo- ou copolymères.

25 A titre de comonomères, on peut citer :

- les alpha-oléfines, avantageusement celles ayant de 3 à 30 atomes de carbone, de carbone; à titre d'exemples d'alpha oléfines on peut citer le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 3-méthyl-1-butène, le 1-hexène, le 4-méthyl-1-pentène, le 3-méthyl-1-pentène, le 1-octène, le 1-décène, le 1-dodécène, le 1-tétradécène, le 1-hexadécène, le 1-octadécène, le 1—eicocène,
30 le 1-dococène, le 1-tétracocène, le 1-hexacocène, le 1—octacocène, et le 1-

triacontène; ces alpha-oléfines peuvent être utilisées seules ou en mélange de deux ou de plus de deux,

- les esters d'acides carboxyliques insaturés tels que par exemple les (méth)acrylates d'alkyle, les alkyles pouvant avoir jusqu'à 24 atomes de carbone, des exemples d'acrylate ou méthacrylate d'alkyle sont notamment le

méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle,

- les esters vinyliques d'acides carboxyliques saturés tels que par exemple l'acétate ou le propionate de vinyle.

- les diènes tels que par exemple le 1,4-hexadiène.

- le polyéthylène peut comprendre plusieurs des comonomères précédents.

Avantageusement le polyéthylène qui peut être un mélange de plusieurs polymères, comprend au moins 50% et de préférence 75% (en moles) d'éthylène, sa densité peut être comprise entre 0,86 et 0,98 g/cm³. Le MFI (indice de viscosité à 190°C, 2,16 kg) est compris avantageusement entre 20 et 1000 g/10 min.

A titre d'exemple de polyéthylènes on peut citer :

- le polyéthylène basse densité (LDPE)
- le polyéthylène haute densité (HDPE)
- le polyéthylène linéaire basse densité (LLDPE)
- le polyéthylène très basse densité (VLDPE)
- le polyéthylène obtenu par catalyse métallocène, c'est-à-dire les polymères obtenus par copolymérisation d'éthylène et d'alphaoléfine telle que propylène, butène, hexène ou octène en présence d'un catalyseur monosite constitué généralement d'un atome de zirconium ou de titane et de deux molécules cycliques alkyles liées au métal. Plus spécifiquement, les catalyseurs métallocènes sont habituellement composés de deux cycles cyclopentadiéniques liés au métal. Ces catalyseurs sont fréquemment utilisés avec des aluminoxanes comme cocatalyseurs ou activateurs, de préférence le méthylaluminoxane (MAO). Le hafnium peut aussi être utilisé comme métal auquel le cyclopentadiène est fixé. D'autres métallocènes peuvent inclure des

métaux de transition des groupes IV A, V A, et VI A. Des métaux de la série des lanthanides peuvent aussi être utilisés.

- les élastomères EPR (éthylène - propylène - rubber)
- les élastomères EPDM (éthylène - propylène - diène)
- 5 - les mélanges de polyéthylène avec un EPR ou un EPDM
- les copolymères éthylène-(méth)acrylate d'alkyle pouvant contenir jusqu'à 60% en poids de (méth)acrylate et de préférence 2 à 40%.

Le greffage est une opération connue en soi.

S'agissant des copolymères de l'éthylène et de l'anhydride d'acide
10 carboxylique insaturé c'est-à-dire ceux dans lesquels l'anhydride d'acide carboxylique insaturé n'est pas greffé il s'agit des copolymères de l'éthylène, de l'anhydride d'acide carboxylique insaturé et éventuellement d'un autre monomère pouvant être choisi parmi les comonomères qu'on a cité plus haut pour les copolymères de l'éthylène destinés à être greffés.

15 On utilise avantageusement les copolymères éthylène-anhydride maléique et éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique. Ces copolymères comprennent de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de 0 à 40 % et de préférence 5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle. Leur MFI est compris entre 20 et 100 (190°C - 2,16 kg). Les (méth)acrylates d'alkyle ont
20 déjà été décrits plus haut. La température de fusion est comprise entre 80 et 120°C.

Le copolymère (A) est disponible dans le commerce il est produit par polymérisation radicalaire à une pression pouvant être comprise entre 200 et 2500 bars, il est vendu sous forme de granulés. On peut le mettre en poudre
25 par microgranulation par exemple en utilisant la technique de la coupe sous eau de la société GALA (Virginie, USA) ou par broyage cryogénique.

S'agissant de (B), les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, ils peuvent être obtenus par copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé ou par greffage de l'époxyde insaturé sur le polyéthylène. Le
30 greffage peut être effectué en phase solvant ou sur le polyéthylène en fusion en présence d'un peroxyde. Ces techniques de greffage sont connues en elles-mêmes. Quant à la copolymérisation de l'éthylène et d'un époxyde insaturé, on

peut utiliser les procédés dits de polymérisation radicalaire fonctionnant habituellement à des pressions entre 200 et 2 500 bars.

A titre d'exemple d'époxydes insaturés, on peut citer :

- les esters et éthers de glycidyle aliphatiques tels que l'allyl glycidyléther, le vinyle glycidyléther, le maléate et l'itaconate de glycidyle, le (méth)acrylate de glycidyle, et
- les esters et éthers de glycidyle alicycliques tels que le 2-cyclohexène-1-glycidyléther, le cyclohexène-4,5-diglycidyl carboxylate, le cyclohexène-4-glycidyl carboxylate, le 5-norbornène-2-méthyl-2-glycidyl carboxylate et l'endo cis-bicyclo(2,2,1)-5-heptène-2,3-diglycidyl dicarboxylate.

S'agissant du greffage le copolymère s'obtient à partir du greffage d'un polyéthylène homo ou copolymère comme décrit pour (A) sauf qu'on greffe un époxyde au lieu d'un anhydride. S'agissant d'une copolymérisation c'est aussi semblable à (A) sauf qu'on utilise un époxyde, il peut aussi y avoir d'autres comonomères comme dans le cas de (A).

Le produit (B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate d'alkyle/époxyde insaturé. Avantageusement il peut contenir jusqu'à 40% en poids de (méth)acrylate d'alkyle, de préférence 5 à 40 % et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé, de préférence 0,1 à 8%.

L'époxyde est avantageusement le (méth)acrylate de glycidyle.

Avantageusement le (méth)acrylate d'alkyle est choisi parmi le (méth)acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de n-butyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle. La quantité de (méth)acrylate d'alkyle est avantageusement de 20 à 35%. Le MFI est avantageusement compris entre 5 et 100 (en g/10 min à 190°C sous 2,16 kg), la température de fusion est comprise entre 60 et 110°C. Ce copolymère peut être obtenu par polymérisation radicalaire des monomères. La mise en poudre s'effectue comme pour (A).

On ne sortirait pas du cadre de l'invention si la composition comprenait plusieurs polymères (A) et/ou plusieurs polymères (B).

S'agissant des proportions de (A) et (B) avantageusement elles sont telles qu'il y ait 0,5 à 1,5 fonctions anhydride par fonction époxyde. Il est avantageux d'utiliser un catalyseur c'est à dire un produit capable d'accélérer la réaction entre les fonctions anhydride et les fonctions époxyde. Ce catalyseur agit dès la fusion de (A) et (B) qui doivent être proches. La proportion de catalyseur est déterminée facilement par l'homme de l'art, ces réactions entre des fonctions anhydrides et époxydes étant connues en elles mêmes. Avantageusement la réticulation est effectuée par chauffage du moule à une température plus élevée que la température de fusion de (A).

10 Parmi les composés capables d'accélérer la réaction entre la fonction epoxy présente dans (B) et la fonction anhydride présente dans (A) on peut citer notamment :

- des amines tertiaires telles que la diméthyllaurylamine, la diméthylstéarylamine, la N-butylmorpholine, la N,N-diméthylcyclohexylamine, la benzyldiméthylamine, la pyridine, la diméthylamino-4-pyridine, le méthyl-1-imidazole, la tétraméthyléthylhydrazine, la N,N-diméthylpipérazine, la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,6-hexanediamine, un mélange d'amines tertiaires ayant de 16 à 18 carbones et connues sous l'appellation de diméthylsuifamine,
- des phosphines tertiaires telles que la triphénylphosphine
- 20 - des alkyldithiocarbamates de zinc.
- des acides.

S'agissant du deuxième mode de réalisation de l'invention le polyéthylène fonctionnalisé (A) a déjà été décrit dans le premier mode. (B) est une polyamine adsorbée sur une zéolite, sous l'effet d'une élévation de température la polyamine est desorbée et vient reticuler (A). Il suffit de choisir un couple polyamine-zéolite tel que la desorption ait lieu au moins à la température de fusion de (A). La desorption est aussi provoquée par l'eau ou l'humidité c'est pourquoi il est recommandé d'ajouter à la zéolite chargée de polyamine une autre zéolite capable d'adsorber l'humidité pour éviter la réticulation pendant le stockage. Cette technique de réticulation d'un polymère contenant des groupes anhydride d'acide carboxylique par des zéolites libérant des polyamines sous l'effet de la température ou de l'humidité a été décrite

dans le brevet US 5792816 dont le contenu est incorporé dans la présente demande.

A titre d'exemple de polyamine on peut citer : l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, les isomères des amines précédentes, la 1,2-diaminocyclohexane, la 1,4-diaminocyclohexane, la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, la tétraéthylènepentamine, la N-aminoethyl-3-aminopropyltrialkoxysilane, la triaminopropyltrialkoxysilane, la piperazine, l'aminoethylpiperazine, la diaminoethylpiperazine, la xylylènediamine, l'isophoronediamine, la 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane, la 1,4-diaminobenzanilide. Une partie de la polyamine peut être remplacée par des polyols ou des aminoalcools tels que par exemple : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butanediol, le neopentylglycol, le cyclohexane-dimethanol, l'hydroquinone-bis-hydroxyl-ether, la triethanolamine, la methyl-diethanolamine, la tripropanolamine, la N,N-di(2-hydroxyethyl)-aniline, l'ethanolamine, la diethanolamine, la propanolamine, la dipropanolamine et la N-hydroxyethyl-aniline. Quant aux zéolites on utilise avantageusement celles ayant des diamètres de pores entre 0,3 et 1,5 nm et de préférence une zéolite choisie parmi les quatres suivantes (on indique le diamètre de pores) :

- 20 0,38 nm désignée sous le type 4A,
- 0,44 nm désignée sous le type 5A,
- 0,8 nm désignée sous le type 10X,
- 0,84 nm désignée sous le type 13X.

Toutes ces zéolites sont disponibles dans une granulométrie de l'ordre de 20 à 25 µm. La zéolite peut en plus de la polyamine être chargée avec un catalyseur de la réaction de l'anhydride et de l'amine. On donne ci dessous différents exemples de températures de desorption :

Zéolite	Amine	Température de desorption °C
4A	Ethylenediamine	175 +/- 5
4A	Ethanolamine	175 +/- 5
13X	Ethylènediamine	130 +/- 5
13X	Ethanolamine	125 +/- 5
13X	Diéthylènetriamine	125 +/- 5
13X	Piperazine	120 +/- 5

Une fois la peau formée la réticulation peut être effectuée par **chauffage** au delà de la température de fusion de (A) ou ultérieurement, la peau **étant**
 5 sortie du moule, par diffusion de l'humidité ambiante à une température comprise entre l'ambiante et le point de ramollissement de (A).

S'agissant du troisième mode de réalisation de l'invention il est du même genre que le deuxième mode mais on remplace le copolymère de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique par un copolymère de
 10 l'éthylène et d'un époxyde, un tel copolymère a déjà été décrit comme polymère (B) dans le premier mode il suffit seulement qu'il ait un MFI d'au moins 20.

S'agissant du quatrième mode de réalisation de l'invention on peut citer à titre d'exemple de (A) les polyoléfines greffées par des alcoxysilanes ou
 15 des copolymères de l'éthylène et d'un alcoxysilane. Les polyoléfines qu'on greffe avec des alcoxysilanes peuvent être choisies parmi :

- les homopolymères de l'éthylène, ou du propylène ;
 - les copolymères de l'éthylène et de l'acétate de vinyle ;
 - les copolymères de l'éthylène et d'au moins un (méth)acrylate
- 20 d'alkyle. Le groupement alkyle du (méth)acrylate d'alkyle a jusqu'à 10 atomes de carbone et peut être linéaire, ramifié ou cyclique. A titre d'illustration du (méth)acrylate d'alkyle, on peut citer notamment l'acrylate de n-butyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'isobutyle, l'acrylate d'éthyl-2 hexyle, l'acrylate de cyclohexyle, le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle. Parmi ces

(méth)acrylates, on préfère l'acrylate d'éthyle, l'acrylate de méthyle, l'acrylate de n-butyle et le méthacrylate de méthyle.

5 - les copolymères de l'éthylène et du butène ou de l'éthylène et de l'héxène.

- les polyalphaoléfines amorphes (APAO). De préférence, on utilise les APAO dérivées de l'éthylène, du propylène, du butène ou de l'héxène. On utilise avantageusement soit des copolymères éthylène propylène butène à haute teneur en butène, soit des copolymères éthylène propylène butène à haute teneur en propylène soit des homo ou copolymères du butène.

10 On utilise avantageusement des copolymères éthylène / (méth)acrylate d'alkyle.

Parmi les alcoxysilanes portant une insaturation, on peut citer :

15 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Si}(\text{OR})_3$ les vinyltrialcoxysilanes

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Si}(\text{OR})_3$ les allyltrialcoxysilanes

20 $\text{CH}_2 = \text{CR}_1 - \text{CO} - \text{O} - \text{Y} - \text{Si}(\text{OR})_3$
les (méth)acryloxyalkyltrialcoxysilanes (ou (méth)acrylsilanes)
dans lesquels :

R est un alkyl ayant de 1 à 5 atomes de carbone ou un alcoyle — R_2OR_3 dans lequel R_2 et R_3 sont des alkyles ayant au plus 5 atomes de carbone pour l'ensemble R_2 et R_3 .

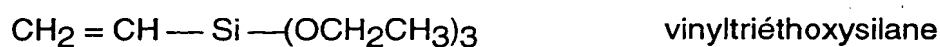
25 R_1 est un hydrogène ou un méthyle.

Y est un alkylène ayant de 1 à 5 atomes de carbone.

On utilise par exemple des vinylsilanes tels que le triméthoxyvinylsilane, le triéthoxyvinylsilane, le tripropoxyvinylsilane, le tributoxyvinylsilane, le tripentoxvinylsilane, le tris(β -méthoxyéthoxy)-vinylsilane, des allylsilanes tels que le triméthoxyallylsilane, le triéthoxyallylsilane, le tripropoxyallylsilane, le tributoxyallylsilane, le tripentoxyallylsilane, des acrylsilanes tels que

l'acryloxyméthyltriméthoxysilane, le méthacryloxyméthylméthoxysilane,
 l'acryloxyéthyltriméthoxysilane, le méthacryloxyméthylméthoxysilane,
 l'acryloxyéthyltriméthoxysilane, le méthacryloxyéthyltriméthoxysilane,
 l'acryloxypropyltriméthoxysilane, le méthacryloxypropyltriméthoxysilane,
 5 l'acryloxybutyltriméthoxysilane, le méthacryloxybutylméthoxysilane,
 l'acryloxyéthyltriéthoxysilane, le méthacryloxyéthyltriéthoxysilane, le
 méthacryloxyéthyltripropoxysilane, l'acryloxypropyltributoxysilane, ou le
 méthacryloxypropyltripentoxysilane.

On peut aussi utiliser des mélanges de ces produits. On utilise de
 10 préférence :

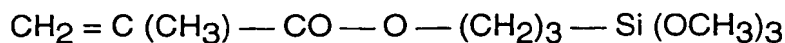


(VTEO)



15 (VTMOEO)

et le (3-(méthacryloxy)propyl)triméthoxysilane.



On peut procéder au greffage à l'état fondu des polyoléfines en
 présence d'initiateur(s) radicalaire(s).

20 La réaction de greffage est mise en oeuvre dans une extrudeuse mono
 ou double vis alimentée par des polyoléfines dans une trémie d'alimentation,
 par exemple sous forme de granulés ; dans une première zone de l'extrudeuse,
 on procède à la fusion des polyoléfines par chauffage et dans une seconde
 zone, on introduit les réactifs au sein de la masse fondue des polyoléfines.

25 Les initiateurs radicalaires peuvent être choisis parmi les peroxydes,
 péracides, péresters, péracétals. On les utilise en général à raison de 0,01 % à
 0,5 % en masse par rapport aux polyoléfines à greffer.

A titre d'exemple, on peut citer :

- le peroxyde de dicumyle (DICUP),
- 30 - le 2,5-diméthyl 2,5-ditertiobutylperoxyhexane (DHBP)
- l' α, α' (ditertiobutylperoxyisopropyl) benzène .

On préfère dissoudre l'initiateur radicalaire dans le vinylalcoxysilane liquide avant de les introduire, par exemple au moyen d'une pompe doseuse, dans les polyoléfines à l'état fondu.

5 On préfère que la zone d'introduction des réactifs soit suffisamment longue et à une température suffisamment basse pour assurer une bonne dispersion des réactifs et une décomposition thermique de l'initiateur radicalaire la plus faible possible.

10 La réaction de greffage proprement dite a lieu dans une troisième zone de l'extrudeuse à une température apte à assurer la décomposition totale de l'initiateur radicalaire ; avant la sortie de la masse fondue en tête d'extrudeuse, une zone de dégazage est prévue où les produits de décomposition de l'initiateur et le vinylsilane qui n'a pas réagi sont dégazés par exemple sous vide.

15 On récupère les polyoléfines greffées en sortie d'extrudeuse par exemple sous forme de joncs granulés après refroidissement sous air froid.

Le rapport pondéral des greffons au polymère greffé est en général compris entre 0,1 et 5 % et de préférence 0,15 à 2,5 %.

20 S'agissant des copolymères c'est à dire ceux dans lesquels le silane est copolymérisé avec l'éthylène et éventuellement un ou plus autres monomères il s'agit de la même synthèse que celle décrite pour les copolymères (A) dans le premier mode de réalisation sauf à remplacer l'anhydride par un silane.

Le produit (B) de ce quatrième mode de réalisation de l'invention comprend un composé capable de catalyser la réaction de réticulation par hydrolyse et condensation des alcoxysilanes contenus dans (A).

25 A titre d'exemple, on peut citer les dérivés de l'étain tels que le dilaurate dibutyl étain ou l'oxyde de dibutyl étain.

30 Les compositions de l'invention peuvent comprendre aussi des agents fluidifiants tels que de la silice, de l'éthylène-bis -amide, du stearate de calcium ou du stearate de magnesium.

Elles peuvent aussi comprendre des antioxydants, des anti U.V., des charges et des pigments de coloration.

La peau ayant été formée par fusion du mélange de poudres (A)+(B) sur le moule chaud on élimine l'excès de poudre non fondue, puis on peut poursuivre ou déclencher la réticulation en la plaçant dans un four à une température comprise entre 200 et 350° C pendant un temps compris entre 10 s et 10mn. La peau est ensuite séparée du moule après refroidissement. On peut aussi dans les deuxième et troisième mode de réalisation retirer la peau du moule puis reticuler à l'humidité.

Les compositions de l'invention permettent d'obtenir des peaux ayant un toucher très doux, une dureté inférieure à 90 shore A sans usage de plastifiants liquides et ne présentant pas de fluage à chaud. Avantageusement ces peaux ont les caractéristiques suivantes :

- l'épaisseur est comprise entre 0,6 et 1,1 mm
- la résistance à la rupture (RR) est d'au moins 5 MPa.
- l'allongement à la rupture (AR) est d'au moins 300%
- le vieillissement après 500 h à 100°C exprimé par la variation d'allongement est d'au plus 40 %.
- l'allongement après fluage à 140°C sous une charge de 0.5 bar est au plus de 30%.

20 [Exemples]

Sauf indication contraire les compositions des produits (% d'acrylate etc..) et les compositions des poudres de l'invention sont en poids.

On a utilisé les produits suivants :

- 25 **LOTADER® 8900** copolymère éthylène/ acrylate de méthyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 7,8 % de GMA et MFI 6
- LOTADER® 6600** copolymère éthylène/acrylate d'éthyle/anhydride maléique (MAH) à 27,5 % d'acrylate et 2,9 % de MAH et MFI 40
- LOTADER® AX 8999** copolymère éthylène/ acrylate de butyle/méthacrylate de glycidyle (GMA) à 28 % d'acrylate et 1 % de GMA et MFI 70
- 30 **LOTRYL® 35 BA 40** copolymère éthylène/acrylate de butyle à 35 % d'acrylate et MFI 40

XX 1275 catalyseur ,dimethylsuifamine (DMS) sous forme de mélange maitre à 3 % dans un copolymère éthylène/acrylate de butyle/MAH à 32 % d'acrylate et 3 % de MAH et MFI 7

5 Les différents constituants ci dessus ont été reduits en poudre de granulométrie 200 μ m par broyage cryogénique.

10 Les différentes compositions de l'invention ont été préparées par mélange des constituants dans un mélangeur à poudre. On a réalisé des peaux par la technique de slush molding. Le moule a été porté à une température de 250°C dans un four. On a ensuite recouvert le moule sorti du four par un excès de poudre de la composition utilisée. Après environ 10 s, la poudre non fondue est éliminée par retournement du moule. On porte ensuite à nouveau le moule dans le four à 250°C pendant 3 mn. Le moule est ensuite refroidi dans l'eau froide . La peau est ensuite dégagée du moule. Les compositions et les propriétés sont rassemblées sur le tableau 1 suivant.

15

TABLEAU 1

	Ex 1	Ex 2	Ex 3	Ex 4
Lotader 8900	34.8		34.8	24.4
Lotader 6600	63.2	18.8	63.2	49.9
Lotader AX 8999		79.2		23.7
Lotyl 35 BA 40				
XX 1275	2	2	2	2
Pertes en g test TABER	0.0075/0.018			
Pertes moyennes en g test TABER	4.6			
Ecart type des pertes	4.0			
Tenue au fluage à 120°C sans charge avec 3 min en post lissage à 250°C			Tient 30 min	Tient 30 min

REVENDICATIONS

- 1 composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée
5 comprenant :
une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C
2,16 kg),
un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.
- 10 2 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi
parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique
insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde
insaturé.
- 15 3 Composition selon la revendication 2 dans laquelle (A) est choisi
parmi les copolymères éthylène - (méth)acrylate d'alkyle - anhydride maléique,
ces copolymères comprenant de 0,2 à 10 % en poids d'anhydride maléique, de
5 à 40 % en poids de (méth)acrylate d'alkyle.
- 20 4 Composition selon la revendication 2 ou 3 dans laquelle Le produit
(B) est avantageusement un copolymère éthylène/(méth)acrylate
d'alkyle/époxyde insaturé qui peut contenir jusqu'à 40% en poids de
(méth)acrylate d'alkyle et jusqu'à 10% en poids d'époxyde insaturé.
- 25 5 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi
parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique
insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.
- 30 6 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi
parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi
parmi les polyamines adsorbée sur une zéolite.

7 Composition selon la revendication 1 dans laquelle (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un silane et (B) est un catalyseur.

COMPOSITIONS RÉTICULABLES DE POUDRES DE POLYOLÉFINES FONCTIONNALISÉES

[Domaine de l'invention]

5

La présente invention concerne des compositions réticulables de **poudre** de polyoléfines fonctionnalisées utilisables dans le procédé de moulage par embouage ou en thermoformage de feuilles ou encore en injection sur un **insert** et plus particulièrement des compositions à base de **polyéthylène** fonctionnalisé.

10

On utilise des poudres de PVC ou de polyoléfines pour obtenir **des** peaux par le procédé de moulage par écoulement libre de poudre sur un **moule** chaud (appelé ci-après procédé de moulage par embouage). Le moulage par embouage est utilisé pour la fabrication de peaux pour planches de bord, panneaux de portes et consoles dans le domaine automobile. La poudre est mise en contact du moule chaud par exemple par la technique de l'écoulement libre, par fusion la poudre forme une peau. Ces peaux ont un toucher très doux et n'ont pas de contraintes résiduelles ce qui permet d'éviter pendant le vieillissement de la peau le risque d'apparition de craquelures provoquées par des contraintes résiduelles se relaxant.

20

[Le problème technique]

25

Les planches de bord automobiles sont très souvent en polyuréthane et recouvertes d'une peau en PVC obtenue par le procédé de moulage par embouage. Le PVC est de moins en moins utilisable à cause du risque de pollution causé par sa combustion. Il est donc nécessaire de mettre au point des peaux en polyoléfine. L'art antérieur a déjà décrit des peaux en polypropylène mais ces peaux ne résistent pas suffisamment aux températures élevées qu'on peut trouver dans les automobiles en plein soleil et vitres fermées, cette résistance se mesure par le fluage à chaud.

30

[L'art antérieur]

Le brevet FR 2 721 319 décrit des compositions de poudres pour moulage par embouage à base de polypropylène et de caoutchouc éthylène-propylène (EPR). Les peaux obtenues n'ont pas une bonne tenue au fluage.

[Brève description de l'invention]

On a maintenant trouvé des compositions de poudres de polyoléfines utilisables en moulage par embouage, en thermoformage de feuilles ou en injection sur un insert et qui sont réticulables ainsi on obtient une bonne tenue au fluage et une résistance à l'abrasion. La présente invention est donc une composition réticulable de poudre de polyoléfine fonctionnalisée comprenant :

- une polyoléfine fonctionnalisée (A) ayant un MFI d'au moins 20 (190°C 2,16 kg),
- un produit (B) ayant pour fonction de réticuler (A),
- la composition ayant une granulométrie entre 100 et 400 µm.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé.

Selon un deuxième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un anhydride d'acide carboxylique insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbées sur une zéolite.

Selon un troisième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un époxyde insaturé et (B) est choisi parmi les polyamines adsorbée sur une zéolite.

Selon un quatrième mode de réalisation de l'invention (A) est choisi parmi les copolymères de l'éthylène et d'un silane et (B) est un catalyseur.

Dans le procédé de moulage par embouage la composition de l'invention se transforme en peau au contact du moule. La réticulation a lieu à une température plus élevée que la température de fusion de (A) lorsqu'elle est faite pendant que la peau est dans le moule comme par exemple dans les quatre

dans le brevet US 5792816.

A titre d'exemple de polyamine on peut citer : l'éthylènediamine, la propanediamine, la butanediamine, la pentanediamine, l'hexanediamine, les isomères des amines précédentes, la 1,2-diaminocyclohexane, la 1,4-
5 diaminocyclohexane, la diéthylènetriamine, la triéthylènetetramine, la tetraéthylènepentamine, la N-aminoethyl-3-aminopropyltrialcoxysilane, la triaminopropyltrialcoxysilane, la piperazine, l'aminoethylpiperazine, la diaminoethylpiperazine, la xylylènediamine, l'isophoronediamine, la 3,3'-dimethyl-4,4'-diaminocyclohexylmethane, la 1,4-diaminobenzanilide. Une partie
10 de la polyamine peut être remplacée par des polyols ou des aminoalcools tels que par exemple : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, le butanediol, le neopentylglycol, le cyclohexane-dimethanol, l'hydroquinone-bis-hydroxyl-ether, la triethanolamine, la methyl-
diethanolamine, la tripropanolamine, la N,N-di(2-hydroxyethyl)-aniline,
15 l'ethanolamine, la diethanolamine, la propanolamine, la dipropanolamine et la N-hydroxyethyl-aniline. Quant aux zéolites on utilise avantageusement celles ayant des diamètres de pores entre 0,3 et 1,5 nm et de préférence une zéolite choisie parmi les quatres suivantes (on indique le diamètre de pores) :

- 0,38 nm designée sous le type 4A,
- 20 0,44 nm designée sous le type 5A,
- 0,8 nm designée sous le type 10X,
- 0,84 nm designée sous le type 13X.

Toutes ces zéolites sont disponibles dans une granulométrie de l'ordre de 20 à 50 μm . La zéolite peut en plus de la polyamine être chargée avec un catalyseur
25 de la réaction de l'anhydride et de l'amine. On donne ci dessous différents exemples de températures de desorption :

